

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/787551

EP99/06576

REC'D	25 OCT 1999
WIPO	PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

4

**Bescheinigung**

Die Wolff Walsrode AG in Walsrode/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Wäßrige Formulierung für die Oberflächenpräparation von Papier und Karton"

am 19. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol D 21 H 17/25 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. September 1999  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

Zeichen: 198 42 962.2

20

**Wäßrige Formulierung für die Oberflächenpräparation von Papier und Karton**

Die Erfindung betrifft den Einsatz von wasserlöslichen Sulfoethylcelluloseethern, wie  
5 z.B. Sulfoethylcelluloseether, Carboxymethyl-Sulfoethylcelluloseether, Hydroxyethyl-  
Sulfoethyl-celluloseether, Methyl-Sulfoethylcelluloseether, Hydroxypropyl-Sulfoethyl-  
celluloseether sowie entsprechend hydrophob-modifizierte Sulfoethylcellulosemisch-  
etherether als Cobinder für wäßrige Formulierungen zur Oberflächenpräparation von  
Papier und Karton. Entsprechende Formulierungen werden auch als Streichfarben  
10 bezeichnet.

Wasserlösliche Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyacrylate, Alginate, Stärken,  
Chitosane, Stärkeether, modifizierte Stärkeether, nicht-ionische Celluloseether, wie  
z.B. Methylcelluloseether, Hydroxyethylcelluloseether und Hydroxypropylcellulose-  
15 ether sowie hydrophob-modifizierte Celluloseether, ionische Celluloseether, wie z.B.  
Methyl-, Carboxymethylcelluloseether (CMC) und Carboxymethylcelluloseether,  
werden seit langem als Cobinder für pigmenthaltige Streichfarben zur Beschichtung  
von Papier und Karton verwendet (siehe DE 16 21 694, EP 0 399 775, US-PS  
4 994 112, EP 0 382 576, US-PS 5 080 717).

20

Die als Cobinder verwendeten Produkte haben die Aufgabe, die für den Beschich-  
tungsvorgang erforderliche Rheologie der Streichfarbe zu steuern und eine gleich-  
mäßige Beschichtung der Papier- bzw. Kartonoberfläche zu garantieren. Es ist be-  
kannt, daß bei Einsatz von Celluloseethern, insbesondere Carboxymethylcellulose-  
25 ethern, die für den Beschichtungsvorgang erforderlichen Eigenschaften über den Poly-  
merisationsgrad der Ausgangscellulose sowie den Substitutionsgrad des Cellulose-  
ethers eingestellt werden können.

30

Neben der Einstellung der vom jeweiligen Auftragsaggregat abhängigen Rheologie  
haben die Cobinder in pigmenthaltigen Streichfarben ferner die Aufgabe, ein Weg-  
schlagen der Streichfarbe während des Beschichtungsvorgangs zu verhindern und eine  
problemlose Verarbeitung der Farben sicherzustellen. Der Verbesserung der Wasser-

rückhaltung kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, weil dadurch unzulässige Konzentrationserhöhungen der Streichfarbe beim Beschichtungsvorgang vermieden und damit längere Laufzeiten bzw. geringere Maschinenstillstände bei geringeren Abrißquoten eingestellt werden können. Darüber hinaus können gleichmäßigere, also  
5 qualitativ höherwertige Beschichtungen garantiert werden, da durch das kontrollierte Penetrieren der in den Streichfarben enthaltenen Additive in das Rohpapier während des Beschichtungsvorganges bzw. während der Trocknung Migrationsvorgänge von Streichfarbenbestandteilen im Strich reduziert werden können (siehe J.S. Malik, J.E. Kline, Tappi 1992, Coating Conference Proceedings Tappi-Press, Atlanta, S. 105 bis  
10 113).

Gemäß dem Stand der Technik läßt sich die Rheologie von Streichfarben u. a. durch die Art und Menge an Pigment (z.B. Kreide und/oder Kaolin) sowie den Binder bzw. Cobinder (z.B. CMC) gezielt einstellen. Bei Einsatz von CMC als Cobinder können  
15 verbesserte Werte für das dynamische Wasserabgabevermögen der Streichfarbe bzw. die Qualität der Oberflächenbeschichtung der Papiere durch mengenmäßige Erhöhung des Anteils an Cobinder oder aber durch Bereitstellung einer CMC mit einem höheren Substitutionsgrad durch Carboxymethylgruppen von ca. 1 oder darüber erhalten werden. Diese Möglichkeiten sind jedoch mit wirtschaftlichen Nachteilen sowohl für  
20 den Hersteller der CMC als auch für den Papierveredler selbst verbunden, da sich die verbesserten Eigenschaften nur durch den Einsatz größerer Mengen an Rohstoffen (Lauge, Chloressigsäure) bzw. längeren Reaktionszeiten bei der Alkalisierung oder Veretherung der Cellulose einstellen lassen.

Zu verbesserten Werten für das dynamische Wasserabgabevermögen der Streichfarbe gelangt man auch dadurch, daß man das Molekulargewicht bzw. die Viskosität der verwendeten CMC erhöht. Hochmolekulare Carboxymethylcelluloseether sind allerdings nur begrenzt verarbeitbar, da ein all zu hoher Viskositätsanstieg in der Streichfarbe vermieden werden muß, weil es sonst zu Verarbeitungsproblemen in Form von  
25 Rakelstreifen, Bahnabrissen u. ä. kommen kann. Bei Einsatz hochviskoser Carboxymethylcelluloseether zur Streichfarbe können daher in der Regel nur niedrigkonzentrierte CMC-Lösungen verarbeitet werden. Hiermit sind jedoch wiederum Ver-  
30

5 schlechterungen bei der Qualität der gestrichenen Papiere verbunden (z.B. Rückgang der Papierweiße u. a.). Erfolgt die Zugabe hochmolekularer Cobinder in Form wäßriger Lösungen, kommt es darüber hinaus zu einem unerwünschten hohen Eintrag von Wasser zur Pigmentstreichfarbe. Niedrigere Feststoffgehalte der Pigmentstreich-  
10 farbe bzw. verlängerte Trocknungszeiten der beschichteten Papier- oder Kartonbahn und damit höhere Energiekosten für den Anwender bei mengenmäßig geringeren Papierdurchsätzen sind die Folge.

10 Der Trend zu immer höheren Maschinengeschwindigkeiten sowie die Tendenz, in verstärktem Maße mit Calciumcarbonat ein Pigment einzusetzen, dessen Einsatz ohne das bislang noch oftmals mitverwendete Kaolin zu einer deutlich schlechteren Wasserrückhaltung der Streichfarbe führt, macht die Notwendigkeit deutlich, qualitativ verbesserte Produkte mit niedrigerem dynamischen Wasserabgabevermögen bereitzustellen. Der Zusatz eines derart verbesserten Cobinders zur Pigmentstreich-  
15 farbe sollte darüber hinaus nicht mit unzulässigen Viskositätserhöhungen der Farbe einhergehen. Ferner soll durch den Eintrag neuartiger Cobinder die Qualität des beschichteten Papiers nicht verschlechtert werden.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Einsatz von Sulfoethylcellulose-derivaten, insbesondere Sulfoethylcelluloseethern (SEC), Carboxymethyl-Sulfoethyl-celluloseethern, Methyl-Sulfoethylcelluloseethern, Methyl-Hydroxyethyl-Sulfoethyl-celluloseethern, Methyl-Hydroxypropyl-Sulfoethylcelluloseethern, Ethyl-Sulfoethyl-celluloseethern, Hydroxyethyl-Sulfoethylcelluloseethern und Hydroxypropyl-Sulfo-  
25 ethylcelluloseethern als Cobinder die Qualität von Streichfarben verbessert. Es wurde gefunden, daß Streichfarben, die Cobinder auf Basis Sulfoethylcellulose enthalten, bei gleichem Feststoffgehalt und gleicher Viskosität niedrigere Werte für das dynamische Wasserabgabevermögen bei gleichzeitig verbesserter Rheologie zeigen als Streich-  
30 farben mit CMC als Cobinder. Darüber hinaus führt der Einsatz von hydrophob-modifizierten Sulfoethylcellulosemischethern, wie insbesondere Hydroxypropyl-Sulfo-ethyl-celluloseether, zu einer Verbesserung der Qualität des Papiers beim Bedrucken.

Bei der Verwendung von Cobindern auf Cellulosebasis als Additiv für pigmenthaltige Streichfarben sind vorzugsweise solche Celluloseether einzusetzen, die möglichst hohe Lösungsqualitäten besitzen. Gelteilchen, Fasern und Stippen können zu Verstopfungen von Filtern und Sieben führen. Sofern sich gröbere, wasserunlösliche Cellulosepartikel unter dem Streichaggregat festsetzen, kann es zu Rakelstreifen bzw. Bahnabrissen kommen. Es ist daher erforderlich, Celluloseether einzusetzen, die gelkörper-, faser- und stippenfrei in Wasser löslich sind. Die Wasserlöslichkeit von Celluloseethern wird üblicherweise über die Höhe der Substitution der Veretherungskomponenten eingestellt.

Bei den erfindungsgemäß beanspruchten und weiter unter beispielhaft beschriebenen Celluloseethern bezeichnet der „DS“ (degree of substitution) die Durchschnittszahl der in der Cellulose substituierten Hydroxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit. Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, wenn bei den eingesetzten Celluloseethern der DS durch Sulfoethylgruppen kleiner als 1,2 ist. Dem Fachmann ist bekannt, daß zur Herstellung einer wasserlöslichen CMC ein Substitutionsgrad von ca. 0,4 bzw. zur Herstellung einer wasserlöslichen, nicht weiter substituierten SEC die Höhe der Substitution mindestens bei ca. 0,2-0,3 liegen muß. Für erfindungsgemäße wäßrige Formulierungen mit SEC ohne weitere Substituenten beträgt der DS der SEC vorzugsweise 0,2 bis 0,9, insbesondere 0,3 bis 0,75. Zur Herstellung faserfreier Lösungen ist der Substitutionsgrad in der Regel deutlich höher (siehe EP 0 319 867). Bei Mischestern, die Sulfoethylgruppen enthalten, liegt der zur Erzielung der Wasserlöslichkeit erforderliche Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen deutlich niedriger. Für in erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzte Mischether beträgt der Substitutionsgrad DS durch Sulfoethylgruppen vorzugsweise 0,05 bis 0,9, insbesondere 0,01 bis 0,7 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7.

Die erfindungsgemäße wäßrige Formulierung kann ein oder mehrere Hilfsmittel nach dem Stand der Technik, vorzugsweise aus der Gruppe der Dispergierhilfsmittel (insbesondere Polyphosphate, Polyacrylate), Bindemittel (insbesondere Stärke und Stärkeether, Casein, Polymerdispersionen auf Basis Butadien-Styrol, Acrylsäureester-Styrol, Acrylsäureester-Vinylacetat, Vinylacetat-Ethylen sowie Mischpolymerisate

obiger Produkte mit Acrylnitril), Schaumbekämpfungsmittel (insbesondere Emulsionen tierischer oder pflanzlicher Fette, Silikonemulsionen oder höhere Alkohole sowie deren Ester), optische Aufheller sowie Akzeptoren hierfür (insbesondere Polyvinylalkohole, Casein, CMC), Nuancierfarbstoffe (insbesondere Pigmentfarbstoffe, substantive und basische Farbstoffe) zur Einstellung des Farbortes, Produkte zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit (insbesondere Melamin- und Harnstoffharze, Glyoxal, Epoxidharze) und/oder Hilfsmittel, die für die Endausrüstung des gestrichenen Papiers erforderlich sind (insbesondere Calcium-, Natrium- oder Ammoniumstearat, Wachsdispersionen, Polyglykole und Polyethyldispersionen) enthalten. Als Pigmente in pigmenthaltigen Streichfarben kommen die dem Fachmann geläufigen Rohstoffe, wie vorzugsweise Kaolin, natürliches Calciumcarbonat, Talkum, Satinweiß, gefälltes Calciumcarbonat, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Gips, Bariumsulfat, Kunststoff- bzw. Plastikpigmente allein oder als Abmischung in trockener oder in bereits vordispersierter Form (sog. Slurry-Form) zum Einsatz.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die wäßrige Formulierung ein sogenanntes Leimungsmittel, welches den Cobinder in einer pigmentfreien Formulierung, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel, enthält. Vorzugsweise handelt es sich dabei um eine wäßrige Lösung, die den Sulfoethylcelluloseether in einer Konzentration von 0,1 bis 30 %, insbesondere 0,1 bis 15 %, enthält.

Die in den Beispielen verwendeten Cobinder wurden als hochkonzentrierte, wäßrige Lösungen der Pigment-Slurry hinzugegeben. Die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäß beanspruchten Sulfoethylcellulosederivate besitzen alle hohe Transmissionswerte von  $T > 95 \%$  (2 gew.-%ige, wäßrige Lösung, Wellenlängen des eingesetzten Lichtes  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , optische Weglänge der Küvette = 10 mm) [Hitachi-Spektralphotometer, Modell 101, Hitachi Ltd. Tokio-Japan]. Die Einstellung niedriger Fasergehalte von  $< 1 \%$  konnte so garantiert werden.

Zur Bestimmung der dynamischen Wasserabgabe, der Rheologie und der Immobilisierung der Streichfarben wurde eine dynamische Meßmethode verwendet, wie sie in der Literatur beschrieben wird (siehe Das Papier 50 (1996), Nr. 3, 97 ff).

- 5 Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurden die in Tabelle 1 bezeichneten Celluloseether verwendet. Die Herstellung der erfindungsgemäß beanspruchten Sulfoethylcellulosederivate ist literaturbekannt (siehe US-A 2 811 519; US-PS 4 972 007; EP 0 319 865 A2).

10 **Tabelle 1: Kenndaten der zur Bestimmung der Wasserrückhaltung verwendeten Produkte**

Nr.	Muster-Nr.	Produkt	Viskosität [mPa.s] <sup>1)</sup>	DS <sup>2)</sup>	pH <sup>3)</sup>	Bemerkung
1	Walocel CRT 5 G <sup>4)</sup>	Carboxymethylcellulose	990	0,77	10,3	Referenzmuster
2	SEC 1	Sulfoethylcellulose	805	0,70	8,6	-
3	SEC 2	Sulfoethylcellulose	843	0,48	7,0	-
4	SEC 3	Sulfoethylcellulose	823	0,49	6,3	-
5	SEC 4	Sulfoethylcellulose	1408	0,41	6,9	

15 <sup>1)</sup> Brookfield RVT, 100 UpM, T = 25°C, atro, Soll-Viskositätsbereich: 800 - 1600 mPa.s (c = 10 %) für Walocel CRT 5 G und entsprechende Muster

<sup>2)</sup> Durchschnittlicher Substitutionsgrad durch Sulfoethyl- bzw. Carboxymethylgruppen

<sup>3)</sup> pH-Wert an 10 %igen, wäßrigen Lösungen

20

<sup>4)</sup> Handelsware der Wolff Walsrode AG

Die in Tabelle 1 bezeichneten Produkte wurden in eine Streichfarbe mit Kaolin und Kreide als Pigment nach der in Tabelle 2 aufgeführten Standardformulierung eingearbeitet. Das rheologische Verhalten sowie die Anfangs-Wasserabgabe nach einer dynamischen Meßmethode wurden untersucht. Als Standardformulierung wurde zunächst die in Tabelle 2 aufgeführte Rezeptur verwendet. Eine Beschränkung auf die hier bezeichneten Rezepturbestandteile ist damit jedoch nicht verbunden.

**Tabelle 2: Standard-Streichfarbenformulierung für Untersuchungen zum Wasserabgabevermögen**

Rezepturbestandteile	Feststoffgehalt [%]	Menge in der Farbe [g]
Kaolin <sup>1)</sup>	99	30
Kreide <sup>2)</sup>	99	70
Latex-Binder <sup>3)</sup>	50	12
Cobinder (siehe Tabelle 1)	99,5	0,3
optischer Aufheller <sup>4)</sup>	100	0,35
Satingagehilfsmittel <sup>5)</sup>	50	0,75
Mit Wasser eingestellter Feststoffgehalt: 69,8 % bzw. 71,2% (s. Tabelle 3)		
Mit Natronlauge eingestellter pH-Wert der Farben: 8,5 - 9,5		

<sup>1)</sup> Amazon 88, Fa. Kaolin International B. V.; Holland

<sup>2)</sup> Hydrocarb 90, Fa. Omya; Deutschland und Plüss Staufer; Schweiz

<sup>3)</sup> Baystal P 8588, Polymer Latex GmbH; Deutschland

<sup>4)</sup> Blankophor P flüssig, Bayer AG; Deutschland

<sup>5)</sup> Calciumstearat, Fa. Henkel KGaA; Deutschland

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Rheologie und zum Anfangs-Wasserabgabevermögen unter dynamischen Meßbedingungen mit jeweils 0,3 Teilen Cobinder bezogen auf 100 Teile Pigment sind Tabelle 3 zu entnehmen.



**Tabelle 3: Rheologie und Anfangs-Wasserabgabevermögen (WAV) von Streichfarben im Vergleich**

Nr.	Probe	FSG [%] Farbe <sup>1)</sup>	Anteil Co- binder <sup>2)</sup>	Viskosi- tät 1 [mPa.s] <sup>3)</sup>	Viskosi- tät 2 [mPa.s] <sup>4)</sup>	Immobilisierung		Dynam. WAV bei 5 bar <sup>5)</sup> [mg/min x cm <sup>2</sup> ]
						Zeit [s]	FSG [%]	
1	ohne Cobinder	69,8	0	580	666	10	70,3	≥ 100
2	Walocel CRT 5 G (Nullprobe)	69,8	0,5	615	691	105	71,1	50
3	SEC 1	69,8	0,5	492	428	60	71,0	46
4	SEC 4	69,8	0,5	474	418	60	71,1	48
5	SEC 3	69,8	0,5	564	499	60	70,9	49
6	SEC 2	69,8	0,5	492	421	60	71,0	42
7	ohne Cobinder	71,1	0	1002	1443	10	71,5	> 100
8	Walocel CRT 5 G (Nullprobe)	71,2	0,5	1050	1585	240	73,1	46
9	SEC 1	71,2	0,5	703	629	50	72	36

5

<sup>1)</sup> Feststoffgehalt der Farbe

<sup>2)</sup> Anteil an Cobinder in der in Tabelle 2 aufgeführten Formulierung

<sup>3)</sup> Low-Shear Haake CV 100, Viskosität Hochlauf bei einer Scherrate von Gamma Punkt = 300 1/s

<sup>4)</sup> Low-Shear Haake CV 100, Viskosität nach 10 min Scherzeit bei einer Scherrate Gamma Punkt = 300 1/s

10

<sup>5)</sup> Wasserabgabevermögen (WAV) bei 5 bar zum Zeitpunkt t = 0

Grundsätzlich geht die Tendenz dahin, Streichfarben mit möglichst geringem Wassergehalt, also hohem Feststoffgehalt, einzusetzen. Energieeinsparungen beim Trocknen, höhere Durchsätze sowie voluminösere Strichschichten lassen sich so realisieren. Um die Fließfähigkeit einer solchen Farbe zu gewährleisten, sollten die Viskosität und die Wasserabgabe, insbesondere die Anfangs-Wasserabgabe einer Streichfarbe, niedrig sein. Damit läßt sich die Gefahr eines plötzlichen Anstiegs der Viskosität und damit des Feststoffgehaltes der Streichfarbe beim Beschichtungsvorgang minimieren. Liegt die Wasserrückhaltung der Farbe in einem kritischen Bereich, können die unter dem Streichaggregat wirkenden Druckimpulse von ca. 2 - 4 bar dazu führen, daß, bedingt durch ein zu schnelles Eindringen des Wassers ins Papier, der Feststoffgehalt unter dem Rakel sprunghaft ansteigt. Es kommt dann zum sog. Schaberüberkochen oder zu Bartbildungen, also Ablagerungen der Streichfarbe am Streichaggregat, Rakelstreifen oder Abrissen der Papierbahn.

Nach dem Beschichtungsvorgang kommt es, bedingt durch die Immobilisierung der Streichfarbe, dazu, daß sämtliche Transportvorgänge von in der Formulierung vorliegenden Rezepturbestandteilen unterbunden werden. Dauert dieser Vorgang zu lang, können Migrationsvorgänge sowohl ins Papier als auch an die Papieroberfläche ausgelöst werden, was unter Umständen zu Qualitätseinbußen beim Bedrucken (z.B. Mottling) führen kann.

Bei den hier durchgeführten Versuchen zur Untersuchung der Wasserrückhaltung von Streichfarben wurde eine dynamische Meßmethode, so wie sie in der Literatur beschrieben wird (siehe D. W. Jones et al. in: Das Papier, 50 (3) (1996) S. 97 - 106) verwendet. Dabei wird so vorgegangen, daß die zu untersuchende Streichfarbe in die vorgenannte Meßzelle eingegeben und unter definierten Bedingungen geschert wird. Die abgegebene Wassermenge wird dabei als Funktion des momentan in der Farbe vorliegenden Feststoffgehaltes aufgenommen. Der Wert für die abgegebene Wassermenge zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird als Anfangs-Wasserabgabe bezeichnet. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die mit Sulfoethylcelluloseethern formulierten Streichfarben (lfd. Nr. 3 - 6) ein gegenüber dem Standard (Walocel CRT 5 G (= Standard der Technik)) verbessertes dynamisches Wasserabgabevermögen bei 5 bar besitzen.

Im Vergleich zu mit CMC rezeptierten Streichfarben kommt es überraschenderweise bei Zusatz der Sulfoethylcelluloseether zur Streichfarbe zu einer deutlich geringeren Verdickungsleistung bzw. einer verflüssigenden Wirkung der Streichfarbe. Dabei fällt auf, daß die ermittelten Viskositäten noch deutlich unter denen der unverdickten Streichfarbe liegen (siehe lfd. Nr. 1 und lfd. Nr. 7). Dies führt u.a. zu den oben genannten Vorteilen, insbesondere bei hochpigmentierten, besonders kritischen Formulierungen, wie sie unter Nr. 7 - 9 bezeichnet werden. Auch hier liegt das Wasserabgabevermögen der mit Sulfoethylcellulose formulierten Streichfarbe deutlich unter dem des Standards (siehe lfd. Nr. 8 und 9). Trotz eines ähnlichen Viskositätsniveaus der wäßrigen SEC-Lösungen (siehe Tabelle 4) liegt die Viskosität der mit SEC verdickten Streichfarbe deutlich unter dem Niveau der Referenzprobe und der unverdickten Farbe.

Im Gegensatz zur Referenzprobe (Walocel CRT 5 G [lfd. Nr. 2 und 8]) kommt es darüber hinaus bei Einsatz der mit Sulfoethylcelluloseethern formulierten Streichfarben zu einer schnelleren Immobilisierung der Farbe. Damit wird die Gefahr von Migrationsvorgängen von z.B. Bindemittelanteilen an die Strichoberfläche minimiert.

Mit den in Tabelle 4 bezeichneten Produkten wurden Maschinenversuche auf einer Streichanlage durchgeführt.

**Tabelle 4: Kenndaten der für Maschinenversuche verwendeten Cobinder**

Nr.	Muster	Viskosität [mPa.s] <sup>1)</sup>	DS-SE <sup>2)</sup>	Salzgehalt [%]	pH
1	Walocel CRT 5 G (CMC) <sup>4)</sup> (Nullprobe)	990	0,77	< 0,5	10,3
2	Walocel CRT 3 G (CMC) <sup>4)</sup> (Nullprobe)	406	0,82	< 1	7,7
3	SEC 1 <sup>5)</sup>	805	0,70	< 1	8,6
4	Hydroxypropyl- Sulfoethylcelluloseether	363	0,2 [MS: 2,1]	<1	6,0
5	SEC 6 <sup>5)</sup>	323	0,75	< 0,5	6,6

1) Brookfield RVT, 100 UpM, T = 25°C, atro, c = 10 %, Soll-Viskosität: 800  
bis 1600 mPa.s (Nr. 1 + 3) bzw. 300 - 450 mPa.s (Nr. 2, 4, 5)

2) Substitutionsgrad durch Sulfoethyl- bzw. Hydroxypropylgruppen (MS)

3) pH-Wert an 10 %igen Lösungen

4) Handelsware der Wolff Walsrode AG

5) Sulfoethylcelluloseether

10

Hierbei wurden als Standards die Produkte Walocel CRT 5 G und Walocel CRT 3 G (beides Carboxymethylcelluloseether) verwendet. Diese wurden im Vergleich zu Sulfoethylcelluloseethern (SEC 1 und 6) bzw. Hydroxypropyl-Sulfoethylcelluloseether (HPSEC) untersucht. Die Cobinder wurden in die in Tabelle 5 bezeichnete Standardformulierung in eine bereits vordispergierte Pigment-Slurry mit den unten bezeichneten Additiven eingearbeitet.

15

20

Als Rohpapier wurde ein holzhaltiges LWC-Papier (36 g/m<sup>2</sup>) eingesetzt. Bei Geschwindigkeiten der Streichmaschine von ca. 1.600 m/min wurden jeweils ca. 9 g/m<sup>2</sup> Streichfarbe auf die Paperoberfläche aufgetragen. Der Auftrag erfolgte beidseitig (zunächst Sieboberseite, dann Siebseite) mit einem Rakelsystem (Stiff-Blade). Ein Beschränkung auf derartige Auftragssysteme ist damit jedoch nicht verbunden.

Andere Auftragsaggregate, wie z.B. Walzen-, Jet- oder Sprühaggregate sind prinzipiell einsetzbar.

5 Die beschichteten Papiere wurden anschließend getrocknet und satiniert und im Rollen-Offset-Verfahren bedruckt. Die Ergebnisse zur Rheologie, Immobilisierung und zum dynamischen Wasserabgabevermögen gibt Tabelle 6 wieder.

**Tabelle 5: Maschinenversuche / Rezeptur<sup>1)</sup>**

Nr.	Rezeptur <sup>5)</sup>	FSG <sup>2)</sup> [%]	Versuchsbezeichnung <sup>3)</sup>				
			V1	V2	V3	V5	V6
1	Hydrocarb 90 MHH	78	70	70	70	70	70
2	Amazon 88	72	30	30	30	30	30
3	Baystal P 8588	50	12	12	12	12	12
4	Walocel CRT 5 G	10	0,50	-	-	-	-
5	SEC 1	10	-	0,50	-	-	-
6	HPSEC <sup>2)</sup>	10	-	-	0,50	-	-
7	Walocel CRT 3 G	14	-	-	-	0,50	-
8	SEC 6	14	-	-	-	-	0,50
9	Blancophor P	100	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
10	Calciumstearat	50	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Gesamt			113,6	113,6	113,8	113,6	113,6
FSG-Soll <sup>4)</sup>			69,0 %				
eingestellter pH-Wert:			8,5 - 9,0				

<sup>1)</sup> Soll-Geschwindigkeit: 1600 m/min

5 Auftrag für Ober- und Siebseite: 9 g/m<sup>2</sup>

Feuchte für Ober- und Siebseite: 4 bzw. 5,5 %

Blade (SB): 0,457/40° (Spitze 3°)

Trocknungsverlauf IR/AIF: nach 1. IR Pause (+ AIF fallend)

Kalander: 600 m/min; Nip: 11, N/mm: 160, Temperatur (H1/H2): 90/90°C

10 <sup>2)</sup> FSG ≡ Feststoffgehalt, der überall zunächst für die Sieboberseite eingestellt wurde

<sup>3)</sup> V1 enthält Walocel CRT 5 G (Standard) vergl. mit V2 (SEC 1 als Cobinder);  
V5 enthält Walocel CRT 3 G (Standard) vergl. mit V3 (HPSEC) und V6 (SEC 6 als Cobinder)

15 <sup>4)</sup> FSG ≡ Feststoffgehalt, der überall zunächst für die Sieboberseite eingestellt wurde

<sup>5)</sup> Rezepturbestandteile wurden über die in Tabelle 2 bezeichneten Hersteller bezogen

Anders als bei den Vorversuchen zur Ermittlung des Wasserabgabevermögens unter dynamischen Meßbedingungen wurde mit den Praxisversuchen das Ziel verfolgt, Streichfarben mit möglichst hohem Feststoffgehalt einzustellen, um so das Laufverhalten beim Beschichtungsvorgang unter realistischen Bedingungen beurteilen zu können. Dabei wurde zunächst versucht, die Streichfarben mit einem Feststoffgehalt von 69,0 % auf die Papieroberfläche zu applizieren. Bei der zunächst durchgeführten Beschichtung der Sieboberseite mußte der Feststoffgehalt während des Versuches zurückgenommen werden, da es zu rheologischen Problemen durch Schaberüberkochen u. ä. kam. Für die Beurteilung der Muster untereinander sind daher die Ergebnisse zur Beschichtung der Siebseite heranzuziehen (Tabelle 6).

**Tabelle 6: Ergebnisse zur Rheologie und zum dynamischen Wasserabgabevermögen (WAV) der für Maschinenversuche eingesetzten Streichfarben**

Nr.	Probe <sup>1)</sup>		FSG <sup>2)</sup>	Differenz FSG <sup>6)</sup>	Viskosität 1 <sup>3)</sup>	Viskosität 2 <sup>4)</sup>	Immobilisierung		Dynam. WAV bei 3 bar [mg/min • cm <sup>2</sup> ] <sup>5)</sup>
			[%]	[%]	[mPa.s]	[mPa.s]	Zeit [s]	FSG [%]	
1	Walocel CRT 5 G (Referenzprobe)	V1B SS	65,7	-	204	189	130	67	39
2	SEC 1	V2 SS	67,3	+ 1,6	187	176	60	68	55
3	Walocel CRT 3 G (Referenzprobe)	V5 SS	65,4	-	182	175	105	68	50
4	HPSEC	V3 SS	67,1	+ 1,7	204	195	90	68	45
5	SEC 6	V6 SS	67,3	+ 1,9	225	221	78	66	53

<sup>1)</sup> Muster siehe Tabelle 5; SS = Siebseite

<sup>2)</sup> Feststoffgehalt der Farbe

<sup>3)</sup> Low-Shear Haake CV 100, Viskosität Hochlauf bei Gamma-Punkt = 300 1/s

<sup>4)</sup> Low-Shear Haake CV 100, Viskosität nach 10 min Scherzeit bei Gamma-Punkt = 300 1/s

<sup>5)</sup> Wasserabgabevermögen (WAV) bei 3 bar zum Zeitpunkt t = 0

<sup>6)</sup> Feststoffgehaltsdifferenz zur Referenzprobe

Alle Angaben zum Feststoffgehalt (FSG), zum pH-Wert und zur Viskosität beziehen sich auf den Endwert (≡ Siebseite) am Auftragsaggregat.

Die Ergebnisse der Vorversuche, wonach mit Sulfoethylcellulosederivaten geringere Verdickungsleistungen bzw. stärker verflüssigende Effekte verbunden sind, werden bestätigt. Die Ergebnisse der mit SEC Nr. 1, SEC Nr. 6 und HPSEC durchgeführten



Versuche (siehe Tabelle 6, lfd. Nr. 2, 4, 5) zeigen, daß sich überall höhere Feststoffgehalte von ca. 1,5 - 2 % einstellen lassen. Dabei werden im Vergleich zu den jeweiligen Referenzproben (siehe Tabelle 6, lfd. Nr. 1 und 3) praktisch identische Farbviskositäten erhalten. Während das dynamische Wasserabgabevermögen bei 3 bar überall ähnliche Werte liefert, ist der Einsatz von mit Sulfoethylcellulosederivaten verdickten Streichfarben mit deutlich geringeren Immobilisierungszeiten verbunden. Auf die diesbezüglichen Vorteile bei der Trocknung bzw. der nachfolgenden Beschichtung wurde oben bereits hingewiesen.

10 Während zu Beginn der Beschichtungsversuche die Feststoffgehalte durch Zusatz von Wasser reduziert werden mußten, um Probleme während der Applikation durch Ablagerungen am Auftragsaggregat (z.B. sog. Schaberüberkochen, Stalagmitenbildung etc.) zu vermeiden, war der Farbauftrag der Siebseite mit einem gleichmäßigeren Laufverhalten der Papierbahn verbunden. Die Feststoffgehalte für die Beschichtungsversuche der Siebseite waren während des gesamten Versuches praktisch konstant (siehe Tabelle 7, Vergleich von Start und Ende).

**Tabelle 7: Maschinenversuche<sup>3)</sup> / Ergebnisse Siebseite <sup>1)</sup> (= Versuchsende)**

Nr.	Cobinder	Versuch	Feststoff- gehalte [%]		Viskosität <sup>2)</sup> [mPa.s]		Auftrag [g/m <sup>2</sup> ]	Feuchte [%]
			Start	Ende	Start	Ende		
1	Walocel CRT 5 G (Referenzprobe)	V1B	66,1	66,0	380	370	9,0	5,5
2	SEC 1	V2	67,5	67,3	330	350	9,0	5,4
3	Walocel CRT 3 G (Referenzprobe)	V5	65,9	65,4	390	360	9,3	5,3
4	HPSEC	V3	67,2	67,1	370	390	8,9	5,4
5	LP-S-32172	V6	67,4	67,3	470	460	9,3	5,6

<sup>1)</sup> Ergebnisse für die Siebseite (= Versuchsende)

5 pH-Werte der Farben überall 8,6 - 8,8; Vergl. Nr. V1B (Nullprobe) mit V2; V5 (Nullprobe) mit V3 und V6

<sup>2)</sup> Viskosität mittels Brookfield RVT, 100 UPM, T= 28°C

<sup>3)</sup> Streichmaschinen-Geschwindigkeit: 1600 m/min

Die Ergebnisse der Papierprüfungen am unkalandrierten und kalandrierten Papier sind in Tabelle 8 und 9 aufgeführt.

**Tabelle 8: Ergebnisse der Papierprüfungen am unkalandrierten Papier/VESTRA (Siebseite) ( $\equiv$  Versuchsende) <sup>1)</sup>**

Standardprüfung	Vorschrift	V1B	V2	V3	V5	V6
Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	DIN ISO 536	57,1	57,6	57,3	57,9	58,0
Weißer R457 [%]	DIN 53145 I/2	78,2	78,1	78,2	78,5	78,1
Dicke [ $\mu$ m]	DIN EN 20534	68	68	67	68	68
Gelbwert	DIN 6167	4,30	4,35	4,64	4,26	4,31
Opazität [%]	DIN 53 146	92,59	92,47	92,43	92,95	92,56
Farbmessung L*	DIN 5033	91,83	91,78	91,95	91,97	91,80
a*		- 0,70	- 0,70	- 0,70	- 0,60	- 0,68
b*		2,45	2,51	2,67	2,42	2,48
Spezif. Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	DIN 53 105	1,19	1,17	1,17	1,17	1,17
Blattdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	DIN EN 20 534	0,84	0,85	0,85	0,85	0,86
Rauhigkeit [ $\mu$ m]	DIN ISO 8791-4	4,51	4,37	4,11	4,31	4,12
Glanz Tappi 75 ° [%]	Tappi 480 OM 92	18,5	19,0	18,8	18,4	18,9

Ergebnisse für die Siebseite ( $\equiv$  Versuchsende) Vergl. Nr. V1B (Nullprobe) mit V2;  
V5 (Nullprobe) mit V3 und V6

**Tabelle 9: Ergebnisse der Papierprüfungen am kalandrierten  
Papier/VESTRA (Siebseite) (= Versuchsende) <sup>1)</sup>**

Standardprüfung	Vorschrift	V1B	V2	V3	V5	V6
Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	DIN ISO 536	57,4	56,9	56,5	56,7	56,4
Weiß R457 [%]	DIN 53145 I/2	76,2	76,0	75,8	76,3	76,2
Dicke [µm]	DIN EN 20534	52	52	53	51	51
Gelbwert	DIN 6167	4,93	5,13	5,49	5,13	5,03
Opazität [%]	DIN 53 146	91,29	91,42	91,14	91,57	90,99
Farbmessung L*	DIN 5033	91,10	91,05	91,07	91,16	91,08
a*		- 0,78	- 0,78	- 0,88	- 0,74	- 0,78
b*		2,82	2,90	3,15	2,91	2,87
Spezif. Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	DIN 53 105	0,90	0,92	0,93	0,90	0,90
Blattdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	DIN EN 20 534	1,11	1,09	1,07	1,11	1,11
Rauhigkeit [µm]	DIN ISO 8791-4	1,39	1,54	1,47	1,45	1,37
Glanz Tappi 75 ° [%]	Tappi 480 OM 92	58,8	56,9	54,0	55,4	57,2

<sup>1)</sup> Ergebnisse für die Siebseite (= Versuchsende) Vergl. Nr. V1B (Nullprobe) mit V2;  
V5 (Nullprobe) mit V3 und V6

Die Unterschiede zwischen den Mustern liegen überall innerhalb der für die Papierprüfungen geltenden Standardabweichungen.

Die mit unterschiedlichen Cobindern formulierten Streichfarben bzw. damit beschichteten Papiere wurden anschließend im Rollen-Offset bedruckt. Die Ergebnisse der Bedruckbarkeitsprüfungen gehen aus Tabelle 10 hervor.

Tabelle 10: Ergebnisse der Offsetandrucke

Prüfung	Papiermuster <sup>1)</sup>				
	V1B	V2	V3	V5	V6
Druckglanz [%]	26	24	23	26	24
optische Dichte [%]	1,45	1,45	1,39	1,43	1,42
Trockenrupfen [cm/s] <sup>2)</sup>	vereinzelt	vereinzelt	vereinzelt	vereinzelt	vereinzelt
Naßrupfen [cm/s]	vereinzelt	vereinzelt	vereinzelt	vereinzelt	vereinzelt
Wegschlagtest <sup>3)</sup>	300	300	300	300 - 600	300
Mottlingtest <sup>4)</sup>	2	1	0	2	1
Blistertest	kein Blistern	kein Blistern	kein Blistern	kein Blistern	kein Blistern

<sup>1)</sup> Ergebnisse Siebseite; Farbe: 408020; zu vergleichen sind: V1B (Standard) mit V2;  
V3 mit V5 (Standard) und V6

<sup>2)</sup> Farbe: 408002

<sup>3)</sup> Farbe: 520068

<sup>4)</sup> Farbe: 408010; 0 = kein Mottling, 1 = geringes Mottling, 2 = leichtes Mottling

5) Rollen-Offset, 54 g/m<sup>2</sup> beidseitig gestrichen und satiniert, Rollenbreite: 0,57 m (76iger Hülsen), Typ: Rotoman C (MAN), Geschwindigkeit: 25.000 Bögen/h (ca. 4,4 m/s), Trocknerlänge 10 m (3 Abteilungen), Farbwerke: 4/Schön und Wiederdruck, Farbfolge: schwarz/cyan/magenta/gelb (Huber-Standard-LWC-Farben [Michael Huber GmbH, München]), Feuchtmittelzusammensetzung: Isopropanol-Anteil 13 % (pH-Wert = 4,8) (Feuchtmittelzusatz Hydrofix A 8085-09, 2 %)

Hinsichtlich des Glanzes werden für die Siebseite Werte von minimal 23 % und maximal 26 % erhalten. Die Werte für die optische Dichte liegen im Bereich von 1,39

bis 1,45 und zeigen damit nur geringe Unterschiede. Die Standardfarbe Nr. 408002 führt bei allen Papieren zum Ausbrechen einzelner Strichteilchen. Dagegen rupft die weichere Farbe mit der Nr. 408001 nicht. Die Rupffestigkeit der Papiere liegt überall im kritischen Bereich. Eine Differenzierung der Muster untereinander ist jedoch nicht möglich, da sich diese in ihrer Qualität auf einem einheitlichen Niveau befinden. Alle Papiere zeigen ein schnelles Wegschlagverhalten, das sich positiv auf die Farbtrocknung auswirkt.

Bei der Beurteilung des Druckausfalls werden die mit V2 und V6 bezeichneten Versuche besonders positiv beurteilt. Insbesondere die mit Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose formulierte Farbe (V3) zeigt hier Vorteile beim Bedrucken.

Im Rahmen für die Versuche festgelegten Bedingungen (120 - 150°C Bahntemperatur) wurde bei keinem der Versuche das als Blistering bezeichnete plötzliche Aus-treten von Wasserdampf aus der Strichoberfläche bzw. dem Rohpapier beobachtet.

**Patentansprüche**

1. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenpräparation von Papier und Karton mit einem Cobinder auf Polysaccharidbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung als Cobinder ein wasserlösliches, mit Sulfoethylgruppen verethertes Cellulosederivat enthält.  
5
2. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Cobinder um einen Sulfoethylcelluloseether mit einem Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen von kleiner als 1,2, vorzugsweise bei Sulfoethylcellulose 0,2 bis 0,9 bzw. bei Mischethern 0,005 bis 0,9 handelt.  
10
3. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem mit Sulfoethylgruppen veretherten Cellulosederivat um Carboxymethyl-Sulfoethylcellulose, Methyl-Sulfoethylcellulose, Methylhydroxyalkyl-Sulfoethylcellulose, Methylhydroxypropyl-Sulfoethylcellulose, Hydroxy-ethyl-Sulfoethylcellulose oder Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose handelt.  
15
4. Wäßrige Formulierungen zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Cobinder um Sulfoethylcellulose mit einem Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen von 0,3 bis 0,75 oder Carboxymethyl-, Methyl-, Methylhydroxyethyl-, Methylhydroxypropyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl-Sulfoethylcellulose mit einem Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen von 0,01 - 0,7, insbesondere von 0,1 - 0,7 handelt.  
20
5. Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung mindestens ein Pigment, insbesondere Calciumcarbonat, Kaolin, Gips, Titandioxid oder Gemische hiervon enthält.  
25
- 30

- 5      6.      Wäßrige Formulierungen zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung pigmentfrei ist und den Cobinder allein oder zusammen mit anderen Hilfsmitteln enthält.
- 10      7.      Wäßrige Formulierung zur Oberflächenbeschichtung von Papier und Karton nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der als Cobinder eingesetzte Sulfoethylcelluloseether in einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,1-30%, insbesondere 0,1-15%, eingesetzt wird.



**Wäßrige Formulierung für die Oberflächenpräparation von Papier und Karton**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Wäßrige Formulierung zur Oberflächenpräparation von Papier und Karton mit einem Cobinder auf Polysaccharidbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung als Cobinder ein wasserlösliches, mit Sulfoethylgruppen verethertes Cellulosederivat enthält.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**